

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/04

H01M 4/88

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01123143.2

[43] 公开日 2002 年 1 月 30 日

[11] 公开号 CN 1333575A

[22] 申请日 2001.7.17 [21] 申请号 01123143.2

[30] 优先权

[32] 2000.7.19 [33] JP [31] 219072/2000

[32] 2000.12.15 [33] JP [31] 382173/2000

[71] 申请人 住友电气工业株式会社

地址 日本大阪

[72] 发明人 久贝裕一 太田进启 山中正策

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

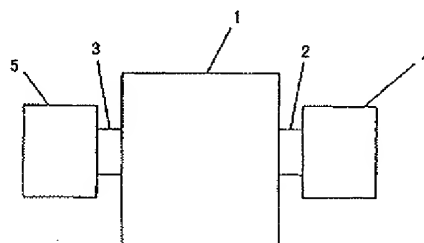
代理人 段承恩

权利要求书 5 页 说明书 15 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 制备锂二次电池负极的方法

[57] 摘要

提供制备具有锂和硫化物基无机固体电解质薄膜的锂二次电池负极的方法,其中利用分别放置在密封容器中的负极基质材料和无机固体电解质源材料。基质材料具有锂金属表面。分别从室空间的密封容器中取出基质材料和源材料,室空间基本不与锂反应并与空气隔绝且相邻于薄膜沉积系统设置。基质材料和源材料转移到系统中而不暴露给空气。系统中,利用源材料并在基质材料上形成无机固体电解质薄膜。带薄膜的基质材料转移到室空间而不暴露给空气。室空间中,具有薄膜的基质材料放入密封容器中。由此制备不被空气退化的负极。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

气，就可处理，从而可制备锂二次电池的负极，而不被空气所退化。

在如上所述方法中，当取出源材料并转移到装置中时，优选室空间和装置用气体充满，气体从氮、氦、氖、氩、氙、上述两种或多种混合物气体、以及露点 -50°C 或更低的干空气组成的组中选择出。当从装置中取出其上形成薄膜的基质材料并转移到室空间以放入密封容器中时，也优选室空间和装置充满从氮、氦、氖、氩、氙、上述两种或多种混合物气体、以及露点 -50°C 或更低的干空气组成的组中选择出的气体。

无机固体电解质可包括硫化物、氧化物、氮化物以及例如氮氧化物和硫氧化物的它们的混合物。硫化物可包括 Li_2S ， Li_2S 和 SiS_2 的复合物， Li_2S 和 GeS_2 的复合物以及 Li_2S 和 Ga_2S_3 的复合物。氮氧化物可包括 $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_{4-x}\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 4$) 和 $\text{Li}_3\text{BO}_{3-x}\text{N}_{2x/3}$ ($0 < x < 3$)。

本发明中，由无机固体电解质组成的薄膜特别含有如下 A-C 组分：

A: 锂，其含量范围为 30-65% 的原子百分比；

B: 从磷、硅、硼、锗和镓组成的组中选择出的一种或多种元素；和

C: 硫

由无机固体电解质制成的薄膜可还含有氧和氮的至少一种。元素 B 的含量范围一般为 0.1%-30% 原子百分比。元素 C 的含量范围一般为 20%-60% 原子百分比。氧和氮的一种或两种的含量范围一般为 0.1%-10%。

在本发明中，无机固体电解质制成的薄膜可以是非晶的。优选无机固体电解质制成的薄膜在 25°C 下的离子传导率至少为 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 。 25°C 下无机固体电解质薄膜的离子传导率范围一般可为 $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ — $2.5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ ，优选范围 $5 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ — $2.5 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 。本发明形成的无机固体电解质薄膜具有 40kJ/mol 或更低的活化能。无机固体电解质薄膜的活化能范围可为 30kJ/mol — 40kJ/mol 。

本发明中，无机固体电解质薄膜可通过汽相沉积方法形成，一般是从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀组成的组中选择出的方法的任一种。本发明中，利用汽相沉积法也可形成锂金属或锂合金制成的薄膜，一般是从溅射、汽相蒸发、激光烧蚀和离子镀组成的组中选择出的方法的任一种。

与其它必要元件例如多孔聚合物隔板、正极和电解质有机溶液一起，使用本发明制备的负极形成锂二次电池。

按照本发明，在锂金属或锂合金构成表面的基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜，或在负极基质材料上形成锂金属或锂合金制成的薄膜，然后在其上形成无机固体电解质薄膜。锂合金的添加元素可包括 In、Ti、Zn、Bi 和 Sn。

具有锂或锂合金制成的表面的基质材料可由金属或合金制成的基质材料以及在其上形成的锂或锂合金制成的薄膜构成。具体而言，基质材料可由从铜、镍、铝、铁、铌、钛、钨、钽、钼、镁、金、银、铂、上述两种或多种金属构成的合金、和不锈钢构成的组中选择出的至少一种金属材料（一般为金属箔或片）以及形成在金属材料上锂或锂合金制成的薄膜组成。或者，用于该方法的基质材料可由金属氧化物例如 SnO_2 或导电碳例如石墨以及形成其上的锂或锂合金制成的薄膜组成。在上述基质材料中，锂或锂合金制成的薄膜厚度一般为 $0.1\ \mu\text{m}$ — $20\ \mu\text{m}$ ，优选厚度 $1\ \mu\text{m}$ — $10\ \mu\text{m}$ 。另一方面，锂或锂合金制成的箔或片可用作基质材料。从锂电池应用考虑，本发明所用的基质材料厚度为 $1\ \mu\text{m}$ — $100\ \mu\text{m}$ ，而为产品小型化而言，厚度可为 $1\ \mu\text{m}$ — $20\ \mu\text{m}$ 。

本发明中，沉积锂金属或锂合金薄膜时使用的负极基质材料可由金属、合金、金属氧化物例如 SnO_2 、导电碳例如石墨等制成。用于基质材料的金属或合金可包括铜、镍、铝、铁、铌、钛、钨、钽、钼、镁、金、银、铂、上述两种或多种金属构成的合金、或不锈钢中至少一种。为降低锂电池尺寸，优选负极基质材料厚度不大于 $100\ \mu\text{m}$ ，为保持基质材料足够强度，优选厚度不小于 $1\ \mu\text{m}$ 。因此，负极基质材料的厚度可以是 $1\ \mu\text{m}$ — $100\ \mu\text{m}$ ，为小型化而言，可以是 $1\ \mu\text{m}$ — $20\ \mu\text{m}$ 。

在形成无机固体电解质制成薄膜的步骤中，可利用汽相沉积法在经加热的基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜，或室温下或在低于 $40\ ^\circ\text{C}$ 的温度下在基质材料上形成无机固体电解质制成的薄膜，然后，对无机固体电解质制成的薄膜进行热处理。该热处理使得薄膜具有相对高的离子传导率。通常，加热器可用于热处理。采用的加热器可连接到保持

合气体、或露点为 -50°C 或更低的干空气，而没有问题。各个室和薄膜沉积系统中使用的气体根据需要，可以是相同或不同。

如图 1 所示的装置具有用于薄膜沉积系统的入口 2 和出口 3。或者，一个通道可以既是入口又是出口两者，并提供一个室，通过该室，基质元件和源材料引入薄膜沉积系统并从薄膜沉积系统取出负极。

X-射线衍射分析表明所得到的无机固体电解质薄膜是非晶态。 25°C 下无机固体电解质薄膜的离子传导率是 $3 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ 。成分分析表明薄膜具有原子比 $\text{Li} (0.42) : \text{Si} (0.13) : \text{S} (0.44) : \text{P} (0.002) : \text{O} (0.008)$ 成分。

加热碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸亚丙酯 (PC) 的混合物溶液，然后在溶液中溶解 LiPF_6 。在混合物溶液中以高浓度溶解聚丙烯腈 (PAN)。冷却该溶液，得到含有大量 EC 和 PC 以及溶解有 LiPF_6 的 PAN 制剂。将作为活性材料的 LiCoO_2 颗粒和用于提供电子传导率的碳颗粒加入到 PAN 制剂中。在 $20 \mu\text{m}$ 厚的铝箔或薄片 (正极集电体元件) 上涂覆 $300 \mu\text{m}$ 厚度的所得的混合物，制备正极。

层叠具有固体电解质薄膜的负极、隔板 (多孔聚合物膜) 和正极，然后放入将要密封的不锈钢容器中。在碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯的混合物溶液中含有充当电解质盐的 1mole\%LiPF_6 的电解质有机溶液点滴加入到容器中。在该方法中，在露点为 -60°C 或更低的氢气气氛下制备锂二次电池。

检查所制备的电池的充电和放电性能。检测中， 4.2V 的电压下给电池充电，保持 0.5Ah (安时) 的容量，直至在 100mA 下恒放电，使得电压下降到 3.5V 。电池的能量密度是 490Wh (瓦时) / 1 (升)。在相同条件下充电和放电 100 次循环之后，电池仍保持稳定。

例子 2

除无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 1 制备和评估负极和锂二次电池。所得结果与例子 1 相同。

例子 3

除无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外，按例子 1 制备和评

例子 6

除锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 4 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 1 相同。

例子 7

除锂金属薄膜和无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外，按例子 5 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 4 相同。

例子 8

除无机固体电解质薄膜通过离子镀形成之外，按例子 1 制备和评估负极和锂二次电池。所得到结果与例子 1 相同。

例子 9

除 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 用于形成无机固体电解质薄膜之外，按例子 1 制备和评估负极和二次电池。薄膜成分原子比是 $\text{Li} (0.43): \text{Si} (0.12): \text{S} (0.44): \text{P} (0.002): \text{O} (0.008)$ 。除成分之外，所得到的结果与例子 1 相同。

例子 10

除无机固体电解质薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

例子 11

除无机固体电解质薄膜通过激光烧蚀形成之外，按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。结果，发现薄膜成分原子比是 $\text{Li} (0.41): \text{Si} (0.13): \text{S} (0.45): \text{P} (0.002): \text{O} (0.008)$ 。除成分之外，所得到的结果与例子 9 相同。

例子 12

除无机固体电解质薄膜通过离子镀形成之外，按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

例子 13

除 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 用于形成无机固体电解质薄膜以及锂金属薄膜通过真空蒸发形成之外，按例子 9 制备和评估负极和锂二次电池。所得到的结果与例子 9 相同。

